

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/08802
B05D 7/00, 3/06		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05180		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. August 1998 (17.08.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 36 083.1 20. August 1997 (20.08.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasurstrasse 1, D-48165 Münster (DE).		(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenrichts: 27. Mai 1999 (27.05.99)
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Strasse 42, D-47051 Duisburg (DE). JOOST, Karl-Heinz [DE/DE]; Gartenstrasse 7, D-53842 Troisdorf (DE). HESSELMAIER, Andrea [DE/DE]; Mersche 92, D-48317 Drensteinfurt (DE). RING, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, D-48153 Münster (DE).		
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).		

(54) Title: MULTI-LAYER PAINTS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTLACKIERUNGEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a multi-layer coating, containing at least one base paint layer and one top paint layer. According to the inventive method for producing said coating, a constituent (I) containing optionally radiation-hardenable binders with a base consisting of polyurethane resins, polyacrylate resins, polyester resins and/or aminoplast resins and mixtures thereof is applied to a substrate at a temperature of below 100 °C, preferably 60-80 °C, and subjected to thermal partial cross-linking or drying. A top paint is then applied to this layer of paint and the paint is hardened by radiation.

(57) Zusammenfassung

Mehrschichtiger Überzug enthaltend wenigstens eine Basislackschicht und eine Decklackschicht wobei er herstellbar ist, indem: (A) eine Komponente (I) enthaltend Bindemittel, die gegebenenfalls strahlenhärtbar sind, auf der Basis von Polyurethanharzen, Polyacrylharzen, Polyesterharzen und/oder Aminoplastharzen sowie deren Mischungen auf ein Substrat aufgetragen, bei Temperaturen von unter 100 °C, vorzugsweise 60-80 °C einer thermischen Teilvernetzung oder Trocknung unterworfen; und (B) auf diese Lackschicht ein Decklack aufgetragen und anschließend eine Strahlenhärtung durchgeführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/08802 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05180		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 17. August 1998 (17.08.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 36 083.1 20. August 1997 (20.08.97) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Strasse 42, D-47051 Duisburg (DE). JOOST, Karl-Heinz [DE/DE]; Gartenstrasse 7, D-53842 Troisdorf (DE). HESSELMAYER, Andrea [DE/DE]; Mersche 92, D-48317 Drensteinfurt (DE). RING, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, D-48153 Münster (DE).		
(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Kaiserswerther Strasse 74, D-40878 Ratingen (DE).		

(54) Title: MULTI-LAYER PAINTS AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: MEHRSCHEIDLACKIERUNGEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to a multi-layer coating, containing at least one base paint layer and one top paint layer. According to the inventive method for producing said coating, a constituent (I) containing optionally radiation-hardenable binders with a base consisting of polyurethane resins, polyacrylate resins, polyester resins and/or aminoplast resins and mixtures thereof is applied to a substrate at a temperature of below 100 °C, preferably 60–80 °C, and subjected to thermal partial cross-linking or drying. A top paint is then applied to this layer of paint and the paint is hardened by radiation.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen mehrschichtigen Überzug enthaltend wenigstens eine Basislackschicht und eine Decklackschicht, wobei er herstellbar ist, indem (A) eine Komponente (I) enthaltend Bindemittel, die gegebenenfalls strahlenhärtbar sind, auf der Basis von Polyurethanharzen, Polyacrylharzen, Polyesterharzen und/oder Aminoplastharzen, sowie deren Mischungen auf ein Substrat aufgetragen, bei Temperaturen von unter 100 °C, vorzugsweise 60–80 °C einer thermischen Teilvernetzung oder Trocknung unterworfen und (B) auf diese Lackschicht ein Decklack aufgetragen und anschließend eine Strahlenhärtung durchgeführt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Oesterreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Mehrschichtlackierungen und Verfahren zu deren Herstellung

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mehrschichtlackierungen, deren Herstellung sowie die Verwendung.

Stand der Technik

10

In den vergangenen Jahren wurden bei der Entwicklung säure- und etchbeständiger Klarlacke für die Automobilserientwicklung große Fortschritte erzielt. In neuerer Zeit besteht nun vermehrt der Wunsch der Automobilindustrie nach kratzfesten Klarlacken, die gleichzeitig in den 15 übrigen Eigenschaften das bisherige Eigenschaftsniveau beibehalten.

So ist aus der EP-A-540 884 ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor unter Verwendung von radikalisch und/oder kationisch polymerisierbaren, 20 silikonhaltigen Klarlacken bekannt, bei dem die Applikation des Klarlacks bei einer Beleuchtung mit Licht einer Wellenlänge von über 500 nm oder unter Ausschluß von Licht erfolgt und bei dem anschließend die Klarlackschicht mittels energiereicher Strahlen gehärtet wird. Die so erhaltenen Oberflächen sollen ein gutes optisches Verhalten und eine 25 gute Kratzbeständigkeit aufweisen.

Ebenso ist aus der EP-A-568 967 ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor unter Verwendung von strahlenhärtbaren Klarlacken bekannt.

Aus der DE 44 21 558 ist weiterhin ein Beschichtungsverfahren bekannt, bei dem eine Grundierung mittels Strahlung teilvernetzt wird und anschließend ein strahlenhärtbarer Lack aufgetragen wird. Danach wird durch Elektrodenstrahlung eine Vollvernetzung der Decklackschicht 5 durchgeführt. Für die zusätzliche und endgültige Härtung des Lacks wird darüber hinaus ein abschließendes Erwärmen der Lackschicht empfohlen.

Aus der US-PS 4,675,234 ist schließlich eine weitere mehrschichtige Lackierung bekannt. Bei dieser wird zunächst ein Basislack auf ein 10 Substrat aufgetragen, mittels Strahlung teilvernetzt und auf diese teilvernetzte Schicht ein Decklack aufgetragen. Dieser Decklack wird zusammen mit der Basislackschicht einer Strahlenhärtung unterzogen.

Die bisher eingesetzten Klarlacke haften nicht zufriedenstellend auf den 15 Basislacken. Auch ist die Schmutzwasserbeständigkeit dieser Mehrschichtsysteme nicht genügend. Zudem dringen etwaig vorhandene Reaktivverdünner in die Basislackschicht ein, so daß diese teilweise gelöst wird. Die Folge ist eine ungenügend ausgehärtete Schichtung.

20 Gegenstand der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, einen mehrschichtigen Überzug enthaltend wenigstens eine Basislackschicht und eine Decklackschicht zur Verfügung zu stellen, der die genannten 25 Nachteile nicht aufweist. Insbesondere soll eine bessere Haftung der Basisschicht zum Untergrund und zur Decklackschicht erreicht werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß er herstellbar ist, indem

- A. eine strahlenhärtbare Komponente (I) enthaltend Bindemittel auf der Basis von Polyurethanharzen, Polyacrylathärzen, Polyesterharzen und/oder Aminoplastharzen sowie deren Mischungen auf ein Substrat aufgetragen, bei Temperaturen von unter 100 °C, vorzugsweise 60-80 °C einer thermischen Teilvernetzung oder Trocknung unterworfen und

B. auf diese Lackschicht ein Decklack aufgetragen und anschließend eine Strahlenhärtung durchgeführt wird.

BASISLACK

- 10 Vorzugsweise werden wäßrige Basislacke eingesetzt. Sofern Lösemittel vorhanden sind, liegt deren Gehalt bevorzugt unter 15%, besonders bevorzugt.... Wesentlich ist ferner, daß der Basislack sowohl strahlenhärtbar als auch bei Temperaturen unter 100°C ohne Bestrahlung wenigstens teilweise thermisch vernetzbar oder trocknend ist.

15

Komponente (I)

- Die Komponente I enthält Bindemittel, die bei Temperaturen von unter 100 °C, bevorzugt bei Temperaturen von 60°C-80°C, besonders bevorzugt, wenigstens teilweise vernetzend oder trocknend sind. Zusätzlich können die Bindemittel strahlenhärtbar sein. Die erfindungsgemäß eingesetzten Bindemittel weise dann vorzugsweise eine Doppelbindungsdichte von 0,05-10, bevorzugt 0,1-4, besonders bevorzugt von 0,5-2 mol/kg auf.

25

Der aromatische Anteil liegt vorzugsweise unter 5%. Der Aminstickstoffgehalt beträgt vorzugsweise weniger als 2%, besonders bevorzugt unter 1%.

Ebenso können nicht-strahlenhärtbare Bindemittel enthaltend strahlenhärtbare Komponenten mit coreaktiven Gruppen, z. B Isocyanaten, Epoxiden, Malaminen, Malonestern oder Anhydriden zum Einsatz kommen.

5

Ferner können in Komponente I strahlenhärtbare Oligomere vorhanden sein. Sofern die Bindemittel nicht strahlenhärtbar sind, müssen solche Oligomere zugesetzt werden.

10 Die Bindemittel werden in den erfindungsgemäßen Basislacken bevorzugt in einer Menge von 5 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Decklacks im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

15

Als Bindemittel können wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und/oder in organischer Lösung darstellbare Polyurethanharze, Polyacrylatharze, Polyesterharze und Aminoplastharze sowie deren Mischungen eingesetzt werden.

20

Im folgenden werden die erfindungsgemäß einsetzbaren Bestandteile der Komponente I näher beschrieben:

25 **Polyurethane**

Geeignet sind beispielsweise die in der Literatur für den Einsatz in Wasserbasislacken beschriebenen Polyurethanharze, insbesondere wenn diese Polyurethanharze - in Abwandlung der in der jeweiligen

Literatur beschriebenen Herstellung - in Form organischer Lösungen darstellbar sind.

Beispiele für geeignete Polyurethanharze sind die in den folgenden 5 Schriften beschriebenen Harze: EP-A-355433, DE-OS 3545618, DE-OS 3813866 sowie die deutsche Patentanmeldung DE 4005961.8.

Bevorzugt werden wasserverdünnbare Polyurethanharze eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht (Bestimmung: 10 gelpermeationschromatographisch mit Polystyrol als Standard) von 1000 bis 30.000, vorzugsweise von 1500 bis 20000, sowie eine Säurezahl von 5 bis 70 mg KOH/g, vorzugsweise 10 bis 30 mg KOH/g aufweisen und durch Umsetzung, vorzugsweise Kettenverlängerung, von Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren herstellbar sind. Solche 15 Polyurethanharze sind beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 92904918. 7 beschrieben, auf die insoweit verwiesen wird.

Zu den bevorzugten Polyurethanen gehören carbamatfunktionelle 20 Oligomere. Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethane weisen vorzugsweise eine Doppelbindungsdichte von 0,05-10 ol/kg, bevorzugt 0,1-4 mol/kg, besonders bevorzugt 0,5-2 kg/mol auf.

25 Polyacrylate

Die als Bindemittel eingesetzten Polyacrylatharze sind ebenfalls bekannt und beispielsweise in DE-OS 3832826 beschrieben. Geeignet sind allgemeinen wasserverdünnbare bzw. wasserdispersierbare

Polyacrylatharze, die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen. Vorzugsweise handelt es sich um Polyacrylate enthaltend strahlenhärtbare Komponenten mit coreaktiven Gruppen, z. B. Isocyanaten, Epoxiden, Melaminen, Malonestern oder Anhydriden.

5

Urethanacrylate

Urethan(meth)acrylate sind dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden.

- Die erfindungsgemäß einsetzbaren Polyurethanacrylate können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und/oder Dithiole/Polythiole und/oder Alkanolamine und anschließende Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxylalkyl(meth)acrylat oder Hydroxylalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.
- Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxylalkylester werden dabei bevorzugt so gewählt, daß
- 1.) das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptogruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1, liegt
 - 2.) die OH-Gruppen der Hydroxylalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch

freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Polyurethanacrylate herzustellen, indem
5 zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester so
10 gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt bei 2 : 1 liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt. Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden
15 Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend kann ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

20

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethanacrylate sind bekannt (vgl. z.B. EP-A-204 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung. Besonders bevorzugt sind aliphatische Urethan(meth)acrylate und aliphatische (Meth)Acrylester.
25 Eine Flexibilisierung der Urethan(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende isocyanat-funktionelle Praepolymera bzw. Oligomere mit langerkettigen, aliphatischen Diolen und/oder Diaminen, insbesondere aliphatischen Diolen und/oder Diaminen mit mindestens 6 C-Atomen umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei

vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymeren durchgeführt werden.

Als Beispiele für geeignete Bindemittel seien auch die folgenden, im
5 Handel erhältlichen Produkte genannt:

Urethanacrylat Crodamer UVU 300 der Firma Croda Resins Ltd., Kent,
GB; aliphatisches Urethantriacylat Genomer 4302 der Firma Rahn
Chemie, CH; aliphatisches Urethandiacrylat Ebecryl 284 der Firma UCB,
Drogenbos, Belgien; aliphatisches Urethantriacylat Ebecryl 294 der Firma
10 UCB, Drogenbos, Belgien; aliphatisches Urethantriacylat Roskydal LS
2989 der Firma Bayer AG, Deutschland; aliphatisches Urethandiacrylat
V94-504 der Firma Bayer AG, Deutschland; aliphatisches hexafunktionelles Urethanacrylat Viaktin VTE 6160 der Firma Vianova,
Österreich; aliphatisches Urethandiacrylat Laromer 8861 der Firma BASF
15 AG sowie davon abgewandelte Versuchsprodukte, wie z.B.
Urethanacrylatdispersion Laromer 8949 der Firma. BASF AG, Viaktin
6155 der Firma Vianova.

20 Polyester

Als Bindemittel sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare und in Form organischer Lösungen darstellbare Polyesterharze verwendbar. Eingesetzt werden beispielsweise entsprechende
25 handelsübliche wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Polyesterharze sowie die überlicherweise in Wasserbasislacken eingesetzten Polyesterharze.

Aminoplastharze

- Als Bindemittel sind auch wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare
5 Aminoplastharze geeignet. Bevorzugt werden wasserverdünnbare Melaminharze eingesetzt. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um veretherete Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.
- Die Wasserlöslichkeit der Aminoplastharze hängt - abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst gering sein soll- von der
10 Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkohol bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die mit Methanol veretherten Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherete Melaminharze in wässriger Phase dispergiert werden.
- 15 Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen. Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit Oxycarbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppen nach Neutralisation wasserlöslich und können in den Basisfarben enthalten sein.
- 20 Als Bindemittel können selbstverständlich auch Mischungen der genannten Bindemittel sowie zusätzlich oder alleine andere wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittel eingesetzt werden.
- 25 Strahlenhärtbare Komponenten

Die erfindungsgemäßen Basislacke können strahlenhärtbare Oligomere, wie Polyether, Polyester- und/oder Polyurethan(meth)acrylate und deren

Dispersionen enthalten. Bevorzugt sind Anteile von 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt in mittels UV-Strahlen gehärteten Zubereitungen 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe.

- 5 Solche Oligomere müssen zugesetzt werden, sofern die in der Komponente I vorhandenen Bindemittel nicht strahlenhärtbar sind.

Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Bindemittelsystem für die Komponente I enthält vorzugsweise Urethan(meth)acrylate. Besonders bevorzugt sind 10 aliphatische Urethan(meth)acrylate und aliphatische (Meth)acrylester. Vorzugsweise beträgt die Doppelbindungsdichte 0,05-10, bevorzugt 0,1-14, besonders bevorzugt 0,05-2 mol/kg.

Ein erfindungsgemäß bevorzugtes Bindemittelsystem enthält aliphatische 15 Urethandispersionen und nicht strahlenhärtbare Bindemittel, vorzugsweise Polyacrylate, enthaltend strahlenhärtbare Komponenten mit coreaktiven Gruppen, z. B. Isocyanate, Epoxiden, Melaminen, Malonestern oder Anhydriden.

- 20 Der aromatischen Anteil liegt hierbei vorzugsweise unter 5%. Der Amin-Stickstoffgehalt liegt vorzugsweise unter 2%; besonders bevorzugt unter 1%.

Übliche, in strahlenhärtbaren Systemen eingesetzte Photoinitiatoren, 25 beispielsweise Benzophenone, Benzone oder Benzoinether, bevorzugt Hydroxyacrylketone und (Bis)acylphosphinoxide können ebenfalls verwendet werden. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure^R 184, Irgacure^R 1800 und Irgacure^R 500 der Fa. Ciba

Additive, Genocure^R MBF der Fa. Rahn und Lucirin^R TPO der Fa. BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Bei Verwendung der kationischen UV-Härtung können Epoxisysteme, wie z.B. CyraCure 6110 (Union Carbide) und die entsprechenden 5 Photoinitiatoren, z.B. CyraCure 6990, zum Einsatz kommen.

Weitere Zusatzstoffe

Im einzelnen kann der Basislack ferner UV-Absorber, vorzugsweise 10 Triazinverbindungen, und Radikalfänger enthalten. Er kann ferner Rheologiemittel sowie sonstige Lackhilfsstoffe aufweisen.

Selbstverständlich können auch Pigmente jeglicher Art, beispielsweise Farbpigmente wie Azopigmente, Phtalocyaninpigmente, Carbonylpigmente, Dioxazinpigmente, Titandioxid, Farbruß, Eisenoxide 15 und Chrom- bzw. Kobaldoxide, oder Effektpigmente wie Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingebaut sein und/oder flüssigkristalline Polymere. Der Pigmentgehalt liegt bei 0,5...., vorzugsweise....

20 Weiterhin können die erfindungsgemäß eingesetzten Basislacke ggfs. noch übliche Hilfsmittel, Additive, geeignete Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder 25 andere, in Basislacken üblicherweise eingesetzten Additive enthalten. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

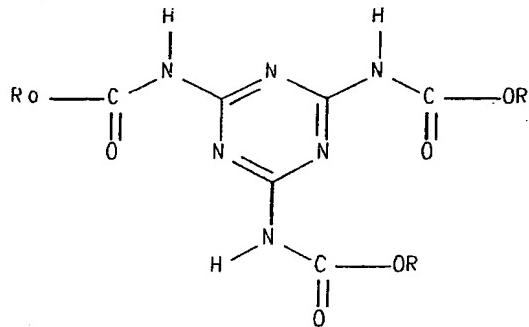
Komponente (II)

- 5 Ggf. kann vor der Applikation eine Komponente (II) enthaltend Vernetzungsmittel, vorzugsweise freie Isocyanate oder eine Mischung aus freien Polyisocyanaten, höchst bevorzugt niedrigviskose Polyisocyanate zugesetzt werden. So können als Vernetzungsmittel mindestens ein gegebenenfalls in einem oder mehreren organischen, gegebenenfalls
10 wasserverdünnbaren Lösemitteln gelöstes oder dispergiertes, nichtblockiertes Di- und/oder Polyisocyanat vorhanden sein.

Bei dem freien Polyisocyanatbestandteil handelt es sich um beliebige organische Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch
15 und/oder aromatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen. Bevorzugt werden Polyisocyanate mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen pro Molekül und mit Viskositäten von 100 bis 2000 mPa.s (bei 23 Grad C) eingesetzt. Gegebenenfalls können den Polyisocyanaten noch geringe Mengen organisches Lösemittel, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf reines
20 Polyisocyanat, zugegeben werden, um so die Einarbeitbarkeit des Isocyanates zu verbessern und gegebenenfalls die Viskosität des Polyisocyanats auf einen Wert innerhalb der obengenannten Bereiche abzusenken. Als Zusatzmittel geeignete Lösemittel für die Polyisocyanate sind beispielsweise Ethoxyethylpropionat, Butylacetat und ähnliches.
25 Beispiele für geeignete Isocyanate sind beispielsweise in "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, Band 14/2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, Seite 61 bis 70, und von W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, 75 bis 136, beschrieben. Beispielsweise geeignet sind die bei der Beschreibung der Polyurethanharze (A2)

genannten Isocyanate und/oder isocyanatgruppenhaltigen Polyurethanpräpolymere, die durch Reaktion von Polyolen mit einem Überschuß an Polyisocyanaten hergestellt werden können und die bevorzugt niederviskos sind. Es können auch Isocyanuratgruppen und/oder Biuretgruppen und/oder Allophanatgruppen und/oder Urethangruppen und/oder Harnstoffgruppen und/oder Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate eingesetzt werden. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate werden beispielsweise durch Umsetzung eines Teils der Isocyanatgruppen mit Polyolen, wie z.B. Trimethylolpropan und Glycerin, erhalten. Vorzugsweise werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat, dimerisiertes und trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, Dicyclohexylmethan-2,4'-diisocyanat oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat oder Mischungen aus diesen Polyisocyanaten eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden Gemische aus Uretdion- und/oder Isocyanuratgruppen und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanaten auf Basis von Hexamethylendiisocyanat, wie sie durch katalytische Oligomerisierung von Hexamethylendiisocyanat unter Verwendung von geeigneten Katalysatoren entstehen, eingesetzt. Der Polyisocyanatbestandteil kann im übrigen auch aus beliebigen Gemischen der beispielhaft genannten freien Polyisocyanate bestehen.

Neben den genannten Vernetzungsmittel kommen erfindungsgemäß auch Tris(Alkoxycarbonylamino)Triazine der Formel



in Betracht, wobei R=Methyl, Butyl-....Gruppen bedeuten. Ebenso können
5 Derivate der genannten Verbindungen zum Einsatz kommen. Bevorzugt
werden Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazine eingesetzt, wie sie in der US-
PS 5084541 beschrieben sind.

Die Carbamatgruppen reagieren bevorzugt mit OH-Trägern und zwar mit
10 sterisch möglichst wenig gehinderten Hydroxylgruppen. Aminogruppen
kann das Tris(Alkoxy carbonylamino)Triazin nicht vernetzen. Es kommt
vielmehr zu einer Abspaltung der Carbalkoxygruppierung. Für die
Trocknung oder Teilvernetzung bei Temperaturen von unter 100°C
werden vorzugsweise geeignete Katalysatoren zugesetzt.

15 Zusätzlich den oben beschriebenen Isocyanaten können aber auch
blockiertes Isocyanat oder eine Mischung aus blockierten
Polyisocyanaten in der Komponente (II) enthalten sein. Hierfür kommen
u.a. die oben im Zusammenhang mit der Komponente (I) beschriebenen
20 Verbindungen in Betracht.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch
gekennzeichnet, die Mengen der Vernetzungsmittel 5-30 Teile,

vorzugsweise 20 Teile bezogen auf 100 Teile Bindemittel betragen fest auf fest.. Neben den genannten Vernetzungsmitteln können in der Komponente (I) und/oder (II) auch blockierte Vernetzungssysteme vorhanden sein.

5

- Wenn blockiertes Isocyanat zugemischt ist, so ist es vorzugsweise so ausgebildet, daß es sowohl mit einem Blockierungsmittel (Z1) als auch mit einem Blockierungsmittel (Z2) blockierte Isocyanatgruppen enthält, wobei das Blockierungsmittel (Z1) ein Dialkylmalonat oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten ist, das Blockierungsmittel (Z2) ein von (Z1) verschiedenes, aktive Methylengruppen enthaltendes Blockierungsmittel, ein Oxim oder eine Mischung aus diesen Blockierungsmitteln ist und das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (Z1) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (Z2) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt. Für Trocknung bzw. Teilvernetzung bei Temperaturen von 100 °C erfolgt der Einsatz dieser blockierten Isocyanaten unter Zusatz geeigneter Katalysatoren.
- Das blockierte Isocyanat wird vorzugsweise wie folgt hergestellt. Ein Polyisocyanat oder eine Mischung aus Polyisocyanaten wird in an sich bekannter Art und Weise mit einer Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2) umgesetzt, wobei die Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2) die Blockierungsmittel (Z1) und (Z2) in einem Molverhältnis enthält, das zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt. Das Polyisocyanat bzw. die Mischung aus Polyisocyanaten kann mit der Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2) so weit umgesetzt werden, bis keine

Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind. In der Praxis kann das den Einsatz von sehr großen Überschüssen an Blockierungsmitteln und/oder sehr lange Reaktionszeiten erfordern. Es gefunden, daß auch dann Lacke mit guten Eigenschaften erhalten werden, wenn mindestens 50,
5 vorzugsweise mindestens 70 Prozent der Isocyanatgruppen des Polyisocyanates bzw. des Gemisches aus Polyisocyanaten mit der Mischung aus den Blockierungsmitteln (Z1) und (Z2) umgesetzt werden und die verbleibenden Isocyanatgruppen mit einer hydroxylgruppenhaltigen Verbindung oder einer Mischung aus
10 hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen umgesetzt werden. Als hydroxylgruppenhaltige Verbindungen werden vorzugsweise niedermolekulare aliphatische oder cycloaliphatische Polyole, wie Neopentylglykol, Dimethylolcyclohexan, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 2-Methyl-2-propylpropandiol-1,3, 2-Ethyl-2-
15 butylpropandiol-1, 3,2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5 und 2,2,5-Trimethylhexandiol-1,6 oder das als Bestandteil (1) einsetzbare hydroxylgruppenhaltige Bindemittel eingesetzt. Ein geeignetes blockiertes Polyisocyanat ist auch erhältlich, indem mit dem Blockierungsmittel (Z1) bzw. (Z2) blockierte Polyisocyanate in einem solchen Verhältnis gemischt
20 werden, daß eine Mischung erhalten wird, in der das Äquivalent-Verhältnis zwischen den mit (Z1) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (Z2) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0; besondere bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt. Prinzipiell können alle auf dem
25 Lackgebiet einsetzbaren Polyisocyanate zur Herstellung des blockierten Polyisocyanats eingesetzt werden. Es ist jedoch bevorzugt, Polyisocyanate einzusetzen, deren Isocyanatgruppen an aliphatische oder cycloaliphatische Reste gebunden sind. Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat,

Trimethylhexamethylenediisocyanat, Dicyclohexylmethan-diisocyanat und 1,3-Bis-(2-isocyanatopropyl-2-)benzol (TMXDI) sowie Addukte dieser Polyisocyanate an Polyole, insbesondere niedermolekulare Polyole, wie z.B. Trimethylolpropan und von diesen Polyisocyanaten abgeleitete 5 isocyanuratgruppen-und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate. Als Polyisocyanate werden besonders bevorzugt Hexamethylenediisocyanat und Isophorondiisocyanat, von diesen Diisocyanaten abgeleitete isocyanurat- oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die vorzugsweise mehr als zwei Isocyanatgruppen im Molekül enthalten sowie 10 Umsetzungsprodukte aus Hexamethylenediisocyanat und Isophorondiisocyanat oder einer Mischung aus Hexamethylenediisocyanat und Isophorondiisocyanat mit 0,3 - 0,5 Äquivalenten eines niedermolekularen Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, vorzugsweise von 104 bis 204, insbesondere eines Triols, wie zum 15 Beispiel Trimethylolpropan, eingesetzt. Als Blockierungsmittel (Z1) werden Dialkylmalonate oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Dialkylmalonate werden Dialkylmalonate mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten genannt, wie z.B. Malonsäuredimethylester und Malonsäurediethylester, 20 wobei Malonsäurediethylester bevorzugt eingesetzt wird. Als Blockierungsmittel (Z2) werden von (Z1) verschiedene, aktive Methylengruppen enthaltende Blockierungsmittel und Oxime sowie Mischungen aus diesen Blockierungsmitteln eingesetzt. Als Beispiele für Blockierungsmittel, die als Blockierungsmittel (Z2) einsetzbar sind, 25 werden genannt: Acetessigsäuremethyl-, ethyl-, -propyl-, butyl-, -pentyl-, hexyl -, heptyl-, octyl-, nonyl-, -decyl- oder -dodecylester, Acetonoxim, Methylethylketoxim, Acetylacetone, Formaldoxim, Acetaldoxim, Benzophenoxim, Acetoxim und Diisobutylketoxim. Als Blockierungsmittel (Z2) wird vorzugsweise ein Acetessigsäurealkylester mit 1 bis 6

Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder eine Mischung aus solchen Acetessigsäurealkylestern oder ein Ketoxim bzw. eine Mischung aus Ketoximen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Acetessigsäureethylester oder Methylethylketoxim als Blockierungsmittel
5 (Z2) eingesetzt.

Herstellung

- 10 Die Herstellung der beiden Komponenten (I) und (II) erfolgt nach den üblichen Methoden aus den einzelnen Bestandteilen unter Rühren. Die Herstellung des Basislacks aus den einzelnen Komponenten (I) und (II) erfolgt ebenfalls mittels Rühren bzw. Dispersion unter Verwendung der üblicherweise eingesetzten Vorrichtungen, beispielsweise mittels
- 15 Dissolver o.ä. oder mittels ebenfalls üblicherweise eingesetzter 2-Komponenten-Dosier- und -mischanlagen oder mittels des in der DE-A-195 10 651, Seite 2, Zeile 62, bis Seite 4, Zeile 5, beschriebenen Verfahrens zur Herstellung wäßriger 2-K-Polyurethanlacke.
- 20 Die Komponenten, insbesondere die Komponente (I), können als nichtwäßrige (i.e. mit organischen Lösungsmitteln) oder als wäßrige Komponenten formuliert sein. Im Falle einer nichtwäßrigen Formulierung können die in der Lackherstellung üblichen organischen Lösungsmittel Verwendung finden. Mittels wäßriger Komponenten werden wäßrige Beschichtungsmittel nach Mischung der Komponenten (I) und (II) erhalten. Ist ein wäßriges Beschichtungsmittel gewünscht, so können die Komponenten (I) und/oder (II) aber auch weitgehend wasserfrei und
25 weitgehend frei von organischen Lösungsmitteln, jedoch als in Wasser dispergierbar formuliert sein. Dann wird das wäßrige Beschichtungsmittel

durch Mischung der Komponenten und Zugabe von Wasser erhalten. Eine in Wasser dispergierbare bzw. lösbare Komponente (I) ist auf übliche Weise formulierbar, indem beispielsweise saure Gruppen in das Bindemittel eingebracht werden, welche dann mit einer üblichen Base, 5 beispielsweise Ammoniak oder einem organischen Amin wie Triethylamin neutralisiert werden. Die Lösung bzw. Dispersion einer in Wasser dispergierbaren Komponente (I) und/oder (II) in Wasser erfolgt auf übliche Weise z.B. durch starkes Rühren ggf. unter leichter Erwärmung. Alternativ kann eine Lösung bzw. Dispersion in Wasser mittels nicht- 10 ionischer Emulgatoren erfolgen. Insofern wird ebenfalls auf Standardverfahren der Herstellung wässriger Lacke verwiesen.

Verwendung

15

Die erfindungsgemäßen Basislacke sind zur unmittelbaren Beschichtung eines Substrats geeignet. Dabei werden ggfs. die Komponente (I) und die Komponente (II) vor der Applikation, vorzugsweise unmittelbar vor der Applikation, zu dem Beschichtungsmittel miteinander vermischt, appliziert 20 und für 5-30 min., vorzugsweise 10 min. bei unter 100 °C, vorzugsweise 60-80 °C getrocknet. Die Komponente (I) und die Komponente (II) können ggf. mit Hilfe einer speziellen Zweikomponenten-Applikationseinrichtung appliziert, zusammen getrocknet und gehärtet werden.

25 Mit den unter Verwendung des erfindungsgemäßen Komponentensystems hergestellten wässrigen Lacken können auf Glas und die unterschiedlichsten Metallsubstrate, wie z.B. Aluminium, Stahl, verschiedene Eisenlegierungen u.ä., aufgebracht werden. Ebenso können grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA,

CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PC, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert werden.

5

Die zu lackierenden Kunststoffe können selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zur Beschichtung von z.B., Polycarbonat-Blends und Polypropylen-Blends 10 eingesetzt. Insbesondere kommen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel für die üblicherweise im Fahrzeugbau, insbesondere Kraftfahrzeugbau, eingesetzten Kunststoffe zum Einsatz.

Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren 15 Substratoberflächen sollten diese vor der Beschichtung einer Vorbehandlung, wie Plasma oder Beflammen, unterzogen werden.

Als Grundierung kommen dabei alle üblichen Grundierungen, und zwar sowohl konventionelle als auch wäßrige Grundierungen in Betracht. 20 Selbstverständlich können auch strahlenhärtbare konventionelle sowie strahlenhärtbare wäßrige Grundierungen eingesetzt werden.

Schließlich können die Beschichtungsmittel auch auf andere Substrate, wie beispielsweise Metall, Holz oder Papier, appliziert werden. Die 25 Applikation erfolgt mit Hilfe üblicher Methoden, beispielsweise Spritzen, Gießen, Rakeln, Tauchen oder Streichen.

Aufgrund der genannten erfindungsgemäßen Verwendungen des Komponentensystems fallen auch damit hergestellte Bindemittel bzw.

Lacke, sowie mit diesen Bindemitteln bzw. Lacken beschichtete Gegenstände unter die Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel werden üblicherweise bei 5 Temperaturen von unter 100 °C, bevorzugt bei Temperaturen von 60-80° C getrocknet. Die Aushärtung des Basislacks erfolgt anschließend mit Strahlung, vorzugsweise UV-Licht oder Elektronenstrahlung. Ggf. kann die Strahlenhärtung auch erst nach dem Auftrag einer Decklackschicht erfolgen.

10

Der beschriebene Basislack zeichnet sich durch überraschend verbesserte Eigenschaften aus, insbesondere eine bessere Haftung der Lackschicht auf den beschichteten Substraten. Ebenso haften auf der Basislackschicht aufgetragenen Lackschichten besser. Sofern 15 Reaktivverdünner in der nächsten Lackschicht vorhanden sind, vermögen diese überraschend den Basislack nicht anzulösen. Zudem weist der Basislack im Falle der Beschichtung mit Decklack eine bessere Schwitzwasserbeständigkeit auf. Ferner ist das Anquellen des Basisschicht reduziert. Außerdem sind die Farbbrillanz und Farbeffekte 20 verbessert.

DECKLACK

25 Auf die Basislackschicht wird erfindungsgemäß eine strahlenhärtbare Decklackschicht aufgetragen. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Klarlack. Eine hierfür bevorzugt einsetzbare Zusammensetzung wird im folgenden näher erläutert.

Der Festkörpergehalt des Decklacks liegt bei..., vorzugsweise.... Vorzugsweise werden wasserverdünnbare Bindemittel eingesetzt. Sofern Lösemittel vorhanden sind, liegt deren Gehalt unter 15%, vorzugsweise....

- 5 Diese wird so ausgewählt wird, daß der ausgehärtete Decklack im gummielastischen Bereich ein Speichermodul E' von mindestens $10^{7,6}$ Pa, bevorzugt von mindestens $10^{8,0}$ Pa, besonders bevorzugt von mindestens $10^{8,3}$ Pa, und einen Verlustfaktor bei 20°C von maximal 0,10, bevorzugt von maximal 0,06, aufweist, wobei das Speichermodul E'
10 und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ ist dabei definiert ist als der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und dem Speichermodul E' .
- 15 Die dynamisch-mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Esevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No.
20 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

- 25 Die beschriebenen strahlenhärtbaren Decklacke mit den entsprechenden o. g. viskoelastischen Eigenschaften sind bevorzugt mittels UV- oder Elektronen-Strahlung, insbesondere mittels UV-Strahlung, härtbar. Daneben sind auch auch beispielsweise Decklacke auf Basis von Ormoceren u.a. geeignet.

Diese strahlenhärtbaren Decklacke enthalten üblicherweise mindestens ein, bevorzugt mehrere strahlenhärtbare Bindemittel, insbesondere auf Basis ethylenisch ungesättigter Prepolymerer und/oder ethylenisch ungesättigter Oligomerer, ggf. einen oder mehrere Reaktivverdünner, ggf. einen oder mehrere Photoinitiatoren sowie ggf. übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Bevorzugt werden strahlenhärtbare Beschichtungsmittel eingesetzt, deren Viskosität bei 23 °C kleiner als 100 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher, besonders bevorzugt kleiner 80 s Auslaufzeit im DIN 4 Becher beträgt.

Bindemittel

15

Als Bindemittel kommen in diesen strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln beispielsweise (meth)acrylfunktionelle (Meth)Acrylcopolymere, Polyetheracrylate, Polyesteracrylate, ungesättigte Polyester, Epoxyacrylate, Urethanacrylate, Aminoacrylate, Melaminacrylate, Silikonacrylate und die entsprechenden Methacrylate zum Einsatz. Bevorzugt werden Bindemittel eingesetzt, die frei von aromatischen Struktureinheiten sind. Die Verwendung von Epoxyacrylaten führt zwar zu harten, kratzbeständigen Beschichtungen, die aber im allgemeinen eine Verbesserungsbedürftige Witterungsbeständigkeit zeigen. Bevorzugt werden daher Urethan(meth)acrylate und/oder Polyester(meth)acrylate, besonders bevorzugt aliphatische Urethanacrylate, eingesetzt. Bevorzugt werden außerdem im wesentlichen silikonfreie, besonders bevorzugt silikonfreie Bindemittel eingesetzt, da die resultierenden

Decklacke eine gegenüber silikonhaltigen Decklacken verbesserte Überlackierbarkeit insbesondere bei Reparaturen aufweisen.

Die als Bindemittel eingesetzten Polymere bzw. Oligomere weisen 5 üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 50.000, bevorzugt von 1.000 bis 5.000, auf.

Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Decklacke Polymere und/oder Oligomere eingesetzt, die pro Molekül mindestens 2, besonders 10 bevorzugt 3 bis 6 Doppelbindungen aufweisen. Bevorzugt weisen die verwendeten Bindemittel außerdem ein Doppelbindungsäquivalentgewicht von 400 bis 2.000, besonders bevorzugt von 500 bis 900, auf. Außerdem weisen die Bindemittel bei 23 °C bevorzugt eine Viskosität von 250 bis 11.000 mPa.s auf.

15

Polyesteracrylate

Polyester(meth)acrylate sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Sie sind 20 durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise kann Acrylsäure und/oder Methacrylsäure direkt als Säurekomponente beim Aufbau der Polyester eingesetzt werden. Daneben besteht die Möglichkeit, Hydroxylalkylester der (Meth)Acrylsäure als Alkoholkomponente direkt beim Aufbau der Polyester einzusetzen. Bevorzugt werden die 25 Polyester(meth)acrylate aber durch Acrylierung von Polyestern hergestellt. Beispielsweise können zunächst hydroxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Es können auch zunächst carboxylgruppenhaltige Polyester aufgebaut werden, die dann mit einem Hydroxylalkylester der

Acryl- oder Methacrylsäure umgesetzt werden. Nicht umgesetzte (Meth)Acrylsäure kann durch Auswaschen, Destillieren oder bevorzugt durch Umsetzen mit einer äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung geeigneter Katalysatoren, wie z.B.

- 5 Triphenylphosphin, aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Bezuglich weiterer Einzelheiten zur Herstellung der Polyesteracrylate sei insbesondere auf die DE-OS 33 16 593 und die DE-OS 38 36 370 sowie auch auf die EP-A-54 105, die DE-AS 20 03 579 und die EP-B-2866 verwiesen.

10

Polyetheracrylate

Polyether(meth)acrylate sind dem Fachmann ebenfalls prinzipiell bekannt.

- 15 Sie sind durch verschiedene Methoden herstellbar. Beispielsweise können hydroxylgruppenhaltige Polyether, die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z.B. Houben-
20 Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhalten werden. Einsetzbar sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids.

- 25 Eine Flexibilisierung der Polyether(meth)acrylate und der Polyester(meth)acrylate ist beispielsweise dadurch möglich, daß entsprechende OH-funktionelle Praepolymere bzw. Oligomere (Polyether- oder Polyester-Basis) mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und/oder

Dimerfettsäuren, umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymeren durchgeführt werden.

5

Epoxiacrylate

Ferner sind auch Epoxy(meth)acrylate dem Fachmann wohl bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Sie werden 10 üblicherweise hergestellt durch Anlagerung von Acrylsäure an Epoxidharze, beispielsweise an Epoxidharze auf Basis Bisphenol A oder andere handelsübliche Epoxidharze.

Eine Flexibilisierung der Epoxy(meth)acrylate ist beispielsweise analog 15 dadurch möglich, daß entsprechende epoxy-funktionelle Praepolymeren bzw. Oligomere mit längerkettigen, aliphatischen Dicarbonsäuren, insbesondere aliphatischen Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen, wie beispielsweise Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecanediole und/oder 20 Dimerfettsäuren umgesetzt werden. Diese Flexibilisierungsreaktion kann dabei vor oder nach der Addition von Acryl- bzw. Methacrylsäure an die Oligomere bzw. Praepolymeren durchgeführt werden.

Ferner sind die oben beschriebenen, in den Basislacken verwendeten Urethanacrylate auch für Decklacke einsetzbar.

25

.57

Reaktivverdünner

Die erfindungsgemäßen Decklacke können ggf. noch einen oder mehrere Reaktivverdünner enthalten. Die Reaktivverdünner können dabei ethylenisch ungesättigte Verbindungen sein. Die Reaktivverdünner können mono-, di- oder polyungesättigt sein. Sie dienen üblicherweise zur Beeinflussung der Viskosität und der lacktechnischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Vernetzungsdichte.

10

Der bzw. die Reaktivverdünner werden in den erfindungsgemäßen Decklacken bevorzugt in einer Menge von 0 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 15 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Decklacks im Falle von Klarlacken bzw. auf das Gewicht des Decklacks ohne Pigmente und Füllstoffe im Falle pigmentierter Systeme, eingesetzt.

Als Reaktivverdünner werden beispielsweise (Meth)Acrylsäure und deren Ester, Maleinsäure und deren Ester bzw. Halbester, Vinylacetat, Vinylether, Vinylharnstoffe u.ä. eingesetzt. Als Beispiele seien Alkylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,3-Butandiooli(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, Glycerintri(meth)acrylat, Trimethylopropantri(meth)acrylat, Trimethylopropandi(meth)acrylat, Styrol, Vinyltoluol, Divinylbenzol, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornyl(meth)acrylat, Dimethylacrylamid und

Dicyclopentylacrylat, die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxibutlenstruktur getrennt sein.

- 5 Einsetzbar sind außerdem 1,10-Decyl-diacrylat und 1,12-Dodecyl-diacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist. Geeignet sind auch Gemische der genannten Monomeren.
- 10 Bevorzugt werden als Reaktivverdünner Mono- und/oder Diacrylate, wie z.B. Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, Laromer® 8887 der Firma BASF AG und Actilane® 423 der Firma Akros Chemicals Ltd., GB, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Isobornylacrylat, Hexandioldiacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat
- 15 eingesetzt.

Strahlenhärtbare Komponenten

- 20 Die erfindungsgemäßen Decklacke enthalten bevorzugt in Anteilen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt in mittels UV Strahlen gehärteten Zubereitungen 2 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Beschichtungsmittels ohne Pigmente und Füllstoffe, übliche, in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln eingesetzte Photoinitiatoren, beispielsweise Benzophenone, Benzoine oder Benzoinether, bevorzugt Hydroxiacrylketone und Bis(acyl)phosphinoxide in UV-Zubereitungen. Es können auch beispielsweise die im Handel unter den Namen Irgacure® 184, Irgacure® 1800 und Irgacure® 500 der Firma Ciba Geigy, Grenocure

® MBF der Firma Rahn und Lucirin® TPO der Firma BASF AG erhältlichen Produkte eingesetzt werden.

Weitere Zusatzstoffe

5

Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Decklacke gegebenenfalls noch übliche Hilfsmittel und/oder Additive, beispielsweise Lichtschutzmittel (z.B. HALS-Verbindungen, Benztriazole, Oxalanilid u.ä.), Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Mattierungsmittel, Entschäumer, 10 Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, z.B. Cellulose-Derivate, oder andere, in Decklacken üblicherweise eingesetzten Additive. Diese üblichen Hilfsmittel und/oder Additive werden üblicherweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Decklacks ohne Pigmente und ohne Füllstoffe, eingesetzt.

15

Verwendung

Die erfindungsgemäßen Decklacke kommen insbesondere als Klarlacke 20 zum Einsatz, so daß sie üblicherweise keine oder nur transparente Füllstoffe und keine deckenden Pigmente enthalten. Es ist aber auch der Einsatz in Form von pigmentierten Decklacken möglich. In diesem Fall enthalten die Decklacke 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Decklacks, eines oder mehrerer Pigmente. Ferner 25 können die Decklacke in diesem Fall noch 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Decklacks, eines oder mehrerer Füllstoffe enthalten.

Zur Herstellung von Beschichtungen werden die erfindungsgemäßen Decklacke auf mit erfindungsgemäßen Basislack beschichtete Substrate z.B. Metallbleche bzw. Metallbänder und Kunststoffe jeder Art appliziert.

- 5 Die Schichtdicken des Basislacks liegen erfindungsgemäß zwischen 5 und 100 µm, vorzugsweise 10 bis 50 µm, besonders bevorzugt 15 bis 30 µm.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur
10 Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem
A. eine Komponente (I) enthaltend Bindemittel, die gegebenenfalls strahlenhärtbar sind, auf der Basis von Polyurethanharzen, Polyacrylatharzen und Aminoplastharzen sowie deren Mischungen und, vorzugsweise sofern das Bindemittel nicht strahlenhärtbar ist, eine
15 strahlenhärtbare Komponente, vorzugsweise ein strahlenhärtbares Oligomer, ggfs. mit einer Komponente (II) enthaltend freies Polyisocyanat, gemischt, auf ein Substrat aufgetragen, bei Temperaturen von unter 100 °C, vorzugsweise 60-80 °C getrocknet, ggfs. einer Strahlenhärtung unterworfen und
20 B. auf diese Lackschicht ein Decklack aufgetragen und einer Strahlenhärtung unterworfen wird.

Die Härtung der Lackfilme erfolgt mittels Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung. Die Anlagen und Bedingungen für diese
25 Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z.B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Sofern vor der Applikation der Decklackschicht eine Strahlenhärtung der Basislackschicht unterblieben ist, kann dies nunmehr in einem Schritt gemeinsam mit der Härtung der Decklackschicht erfolgen.

- 5 Die erfindungsgemäßen mehrschichtigen Überzüge werden bevorzugt als Beschichtung im Bereich der Automobillackierung (Automobilserien- und Automobilreparaturlackierung) eingesetzt. Selbstverständlich können die Beschichtungsmittel neben der Applikation auf den unterschiedlichsten Metallen auch auf andere Substrate, wie beispielsweise Holz, Papier,
- 10 Kunststoffe, mineralische Untergründe o.ä. appliziert werden. Sie sind ferner auch im Bereich der Beschichtung von Verpackungsbehältern sowie im Bereich der Beschichtung von Folien für die Möbelindustrie, Fahrzeugteile u.ä. einsetzbar.
- 15 Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen zum Einsatz im Bereich der Kraftfahrzeug-Serien- und/oder Kraftfahrzeug-Reparaturlackierung von Automobilkarossen und deren Teilen sowie Lkw-Aufbauten u.ä..
- 20 Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Dabei bedeuten alle Teile Gewichtsteile, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

Rotvariationen für UV-Klarlackapplikationen

25

- a) Imperialrot – Standard (zu beziehen über die BASF Coatings AG in Münster, Polyurethandispersion, die unter Temperatureinfluß mit Melaminkondensatharzen vernetzt)

- b) Imperialrot - Standard + 7,5% Isocyanat bezogen auf das Gesamtgewicht (Basonat HI 100 zu beziehen über die BASF Coatings AG in Münster, 100% Festkörper, NCO-Gehalt 22,5% HDI-Trimer)

5

a) + b) 10 Min bei 80°C vorgetrocknet

- c) wie a), jedoch Polyurethanharz 1:1 gegen 30 Gew.-% (bezogen auf Gesamtlack) strahlenhärtbare Urethanacrylat-Dispersion

10 (Laromer 8949, zu beziehen über die BASF AG, Polyurethandispersion mit freien Acrylatgruppen) ausgetauscht, UV-Initiator (Irgacure® 184 + Lucirin LR 8893) + 7,5% Isocyanat bezogen auf das Gesamtgewicht (Basonat HI 100 zu beziehen über die BASF AG, 100% Festkörper NCO-Gehalt 22,5% HDI-Trimer)

15

- d) wie c), jedoch ohne Isocyanat

c)+ d) 10 Min. bei 80°C vorgetrocknet + UV-Härtung bei 1500 mJ/cm²

20

UV-Klarlack wird in allen Beispielen eingesetzt:

=> Laromer 8861 (BASF AG, Urethandiacrylat 80%ig in Hexandioldiacrylat) Reaktivverdünner, Lichtschutzadditive (Tinuin 25 400, Tinuin 292 der Firma Ciba), Photoinitiator (Irgacure® 164 der Firma Ciba)

=> UV-Härtung

Ergebnis:

- a) vor Klarlack-Applikation: weich, nicht kratzfest
 - nach Klarlack-Applikation: visuell in Ordnung, jedoch sehr weich, Gitterschnitt in Ordnung
- 5 nach konstantem Klimawechseltest (40°C, 100% Luftfeuchtigkeit): Mattcracking, Gitterschnitt nicht in Ordnung
- b) vor Klarlack-Applikation: nach 2 Tagen erst kratzfest
 - nach Klarlack-Applikation: leichte Struktur, gut ausgehärtet, Gitterschnitt in Ordnung
- 10 nach Klimawechseltest: Struktur, Erweichung, Gitterschnitt nicht in Ordnung
- c) vor Klarlack-Applikation: kratzfest
 - nach Klarlack-Applikation: visuell in Ordnung, Gitterschnitt in Ordnung
- 15 nach Klimawechseltest: Gitterschnitt in Ordnung
- d) vor Klarlack-Applikation: weich
 - nach Klarlack-Applikation: visuell in Ordnung, sehr weich
- 20 nach Klimawechseltest: völlige Unterwanderung mit H₂O

Fazit:

Die Ansätze mit Isocyanat weisen eine deutlich bessere
25 Schwitzwasserbeständigkeit auf.

Rezeptur:

Pastengemisch	21,0
Butylglykol	13,0
Verlaufsmittel	1,0
Vollentsalztes Wasser	4,0
5 Polyurethanacrylat	57,5
Irgacure 184	3,0
Photoinitiator	5,0
<hr/>	
Vollentsalztes Wasser	10,0
10 (Polyisocyanatvernetzer)	

Patentansprüche:

1. Mehrschichtiger Überzug enthaltend wenigstens eine Basislackschicht und eine Decklackschicht, der herstellbar ist, indem
 - A. eine strahlenhärtbare Komponente (I) auf der Basis von Polyurethanharzen, Polyacrylatharzen, Polyesterharzen und/oder Aminoplastharzen sowie deren Mischungen auf ein Substrat aufgetragen, bei Temperaturen von unter 100 °C, vorzugsweise 60-80 °C bei einer thermischen Teilvernetzung oder Trocknung unterworfen und
 - B. auf diese Lackschicht ein Decklack aufgetragen und anschließend eine Strahlenhärtung durchgeführt wird.
- 15 2. Mehrschichtiger Überzug nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er ein strahlenhärtbares Oligomer enthält.
- 20 3. Mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel strahlenhärtbar sind.
4. Mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel eine Doppelbindungsdichte von 0,05-10, vorzugsweise 0,1-4 mol/kg aufweisen.
- 25 5. Mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß er nicht strahlenhärtbare Bindemittel enthält, die coreaktive Gruppen aufweisen.

6. Mehrschichtiger Überzug nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die coreaktiven Gruppen Isocyanate, Epoxide, Melamine, Malonester oder Anhydride sind.
7. Mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar vor der Applikation dem Basislack freies Polyisocyanat zugesetzt wird.
8. Mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß der Basislack wasserverdünnbare Bindemittel enthält.
9. Mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß der Lösemittelgehalt unter 15% liegt.
10. Mehrschichtiger Überzug nach einem der Ansprüche 1 bis 9
dadurch gekennzeichnet, daß der Basis- und der Decklack mittels UV- oder Elektronen-Strahlung härtbar sind.
11. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzugs,
dadurch gekennzeichnet, daß die Basis- und Decklackschichten nach einem der Ansprüche 2 bis 8 eingesetzt werden.
12. Verwendung des mehrschichtigen Überzugs nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/EP 98/05180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 B05D7/00 B05D3/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	DE 197 09 560 C (HERBERTS GMBH) 7 May 1998 see column 10, line 26 - line 44; claims ---	1,11,12
X	US 4 675 234 A (SACHS PETER R ET AL) 23 June 1987 see example 1 ---	1,11,12
A	EP 0 540 884 A (HERBERTS & CO GMBH) 12 May 1993 cited in the application see the whole document ---	1,11,12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report
---	--

3 February 1999

12/02/1999

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
--	--------------------

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati	Application No
PCT/EP 98/05180	

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19709560	C	07-05-1998	AU WO	6829098 A 9840170 A	29-09-1998 17-09-1998
US 4675234	A	23-06-1987	CA US US	1307233 A 4326001 A 4439480 A	08-09-1992 20-04-1982 27-03-1992
EP 0540884	A	12-05-1993	DE AT CA DE ES JP US	4133290 A 124299 T 2079498 A 59202711 D 2076643 T 5222319 A 5486384 A	15-04-1993 15-07-1995 09-04-1993 03-08-1995 01-11-1995 31-08-1993 23-01-1996